

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-170407

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C01B 21/064

(21)Application number : 03-342914

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 25.12.1991

(72)Inventor : TANAKA TAKAO
OMUKAI TOSHIO

(54) PRODUCTION OF BORON NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain boron nitride powder having low crystallinity and low metal (Na, etc.) content.

CONSTITUTION: In the production of boron nitride by which after the borate of alkaline metal or alkaline earth metal and a nitrogen incorporating compound are heated to the temp. of 650-1100° C, a borate incorporating 15-35wt.% water content (e.g. sodium tetraborate pentahydrate) is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170407

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 B 21/064

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 7305-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-342914

(22)出願日 平成3年(1991)12月25日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 田 中 隆 夫

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(72)発明者 大 向 敏 男

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化ホウ素の製造方法

(57)【要約】

【構成】アルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物とを650～1100℃の温度に加熱した後洗浄して窒化ホウ素を製造する方法において、水分が15～35重量%含有されているホウ酸塩（例、四ホウ酸ナトリウム5水塩）を使用する窒化ホウ素の製造方法。

【効果】低結晶性であり、かつ金属（Na等）含有量の少ない窒化ホウ素粉末を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末とを、650～1100℃の温度に加熱したのち洗浄して窒化ホウ素を製造する方法において、該ホウ酸塩中に水分が15～35重量%含有されている事の特徴とする窒化ホウ素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化ホウ素の製造方法に関する。更に詳しくは、窒化ホウ素焼結体の原料として好適に使用される、アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有量の低い低結晶性窒化ホウ素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 窒化ホウ素は化学的、熱的に安定で、優れた電気絶縁性を有しているので、高温潤滑剤、離型材などの用途の他に、その焼結体はいわゆるニューセラミックスの一つであり、耐熱耐食材料や電気関係部材として、今後益々発展が期待される材料である。

【0003】 窒化ホウ素粉末を工業的に製造する方法としては1)ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ素酸化物等をアンモニアガスで還元窒化する方法、2)ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ素酸化物等のホウ素化合物と含窒素化合物の混合物を、窒素ガス、アンモニアガス等の不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中で還元窒化する方法がある。

【0004】 これらの方法の中で低結晶性窒化ホウ素粉末を得る方法としては、アルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物との粉末を、650～1100℃という比較的低温で加熱する方法が好適であるとされている。しかしながら、この方法で得られた窒化ホウ素粉末は、原料ホウ酸塩に由来するアルカリ金属またはアルカリ土類金属が多量に残存しているので、かかる粉末を焼結体の原料とした場合に得られる焼結体の強度等が低下するので問題である。

【0005】 窒化ホウ素粉末中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を除去する方法としては、窒化ホウ素粉末を塩酸、硫酸、硝酸等の希鉱酸水溶液で洗浄する方法が知られている（特開昭61-63505号公報）。しかしながら本発明者等の実験では、この方法で窒化ホウ素粉末を希鉱酸で洗浄すると、原料ホウ酸塩に由来するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の残存量は確かに減少するものの十分ではなく、なお原子換算で1000重量ppm以上のアルカリ金属またはアルカリ土類金属が残存することを確認した。

【0006】 また、窒化ホウ素粉末中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量を下げる方法として、特開平2-80308号公報記載の方法即ち、アルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末を650～1100℃の温度に加熱したのち洗浄して得られる

低結晶性窒化ホウ素粉末を、蓋付き容器中で再び500～1100℃の温度に加熱したのち洗浄し、残存アルカリ金属またはアルカリ土類金属の少ない窒化ホウ素の製造方法が提案されているが、2度焼成するので製造工程が煩雑となりコストがかかるという問題がある。

【0007】 一方、上記の方法において金属ホウ酸塩に替えてホウ酸や無水ホウ酸を原料とする方法もあるが、加熱温度が上記の範囲では加水分解し易い無定形の窒化ホウ素粉末が多量に生成するので不都合であり、結晶化度も低い窒化ホウ素となる。又加熱温度を上昇させると結晶化度が進み、低結晶性のものが得られないという問題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はかかる状況に鑑み、窒化ホウ素焼結体の原料として好適な、アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有量の低い低結晶性窒化ホウ素粉末を低コストで得ることを目的として鋭意検討を重ねた結果、水分が15～35重量%含有されている、アルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末とを、比較的低温度で加熱して洗浄すればアルカリ金属またはアルカリ土類金属含有量の低い低結晶性窒化ホウ素粉末が出来ることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】 即ち本発明は、アルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末とを、650～1100℃の温度に加熱したのち洗浄して窒化ホウ素を製造する方法において、該ホウ酸塩中に水分が15～35重量%含有されている事の特徴とする窒化ホウ素の製造方法である。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において使用するアルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等のホウ酸塩（以下、これらを総称して原料ホウ酸塩類と記す）が挙げられる。原料ホウ酸塩類は特に高純度である必要はなく、通常市販の工業用の品質のものが好適に使用される。

【0011】 本発明においては窒化ホウ素中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属含有量を下げるために原料ホウ酸塩類中に水分を15～35重量%含有させることが必要である。15重量%以下だと、アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有量低減の効果が少ないので好ましくなく、35重量%以上では内容物の発泡が著しく、製造上問題となるので好ましくない。

【0012】 水分を含有させる方法としては特に制限はなく、例えば無水塩の粉末に所定量の水分を添加する方法を採用してもよいが、含水塩を用いる方法のほうが操作上、また水分が均一に添加され易くなるので好ましい。含水塩は、乾燥せずにそのまま用いても良いし、含水量が多い場合はそれを乾燥して、例えば10水塩を乾燥して5水塩に或いは更に乾燥して2水塩にする等して

含水量を調節して、用いても良い。原料ホウ酸塩類は、含窒素化合物と良好に混合するためには粉末状のものがよいが、微細化の方が品質を安定化させる上で好ましい。

【0013】含窒素化合物としては、尿素、メラミン等のように NH_2 基を持つ有機化合物が使用される。この含窒素化合物も原料ホウ酸塩類と同様に、通常市販の工業用の品質のものが好適に使用される。また、原料ホウ酸塩類と同様に粉末状のものが好ましい。原料ホウ酸塩類と含窒素化合物との混合割合は、 N/B 原子比として1.0

～4.0、好ましくは1.5～3.0で実施される。
【0014】次に本発明では、原料ホウ酸塩類の水分含有量が15～35重量%であるものと含窒素化合物との混合物粉末を650～1100℃、好ましくは750～1000℃の温度に加熱して、原料ホウ酸塩類中のホウ素原子を還元反応により窒化させて、低結晶性窒化ホウ素粉末を製造する。

【0015】しかして、上記原料ホウ酸塩類と含窒素化合物との混合物粉末の加熱は、従来公知の方法である窒素ガス等の不活性ガスまたはアンモニアガス等の還元性ガス雰囲気下で行なうか、あるいは特開昭64-18907号の方法である、蓋付き容器中で行なうか、何れかの方法で実施する。尚、上記加熱を蓋付き容器中で行なう場合には、雰囲気を必ずしも不活性ガスまたは還元性ガスとする必要はない。その理由は、原料ホウ酸塩類の窒化反応及び過剰の含窒素化合物の熱分解によりアンモニア(NH_3)ガス、炭酸ガス(CO_2)、水蒸気等が発生して蓋付き容器内が自ずと不活性ガスないし還元性ガス雰囲気となるからである。

【0016】上記加熱において、加熱温度が650℃未満では窒化反応が遅延し、未反応の原料ホウ酸塩類が残存するので不都合である。逆に加熱温度が1100℃を越える温度では、得られる窒化ホウ素の結晶化が進み、低結晶性のものが得られないので、これまた不都合である。

【0017】加熱時間は上記加熱温度によって異なる。加熱温度が650～800℃では4～7時間が必要であり、800～1100℃では1～4時間でよい。しかし、上記加熱を蓋付き容器中で行う場合には、容器の大きさや原料ホウ酸塩類と含窒素化合物の充填量によって、加熱時間を延長する必要がある。

【0018】加熱装置としては、加熱を不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で行なう場合には、内部を上記ガス雰囲気とすることができ、電気炉等が用いられるが、蓋付き容器中で加熱する場合には、雰囲気を必ずしも不活性ガスまたは還元性ガスとする必要はないので、電気炉等の外に、シャトルキルンのような回分式の加熱炉や、トンネルキルンのような連続式の加熱炉も使用することができる。特に大量生産するためには、トンネルキルンのような連続式の加熱炉が好ましい。

【0019】しかして上記加熱をシャトルキルンやトン

ネルキルン内で行なう場合には、加熱源は電気ヒーターでもよいが、ブタンガス、灯油等のような燃料を燃焼させて得られる熱風で加熱するのが簡便であるので更に好ましい。

【0020】上記において容器は本発明の加熱温度である650～1100℃の温度に耐え得る材質が要求され、かつ耐食性のあるものが好ましい。かかる耐食性を備えた容器としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、マグネシア、カルシア及びシリカ、アルミナを主成分とするコーディエライト質、ムライト質等の各種セラミックス焼結体が好適である。

【0021】上記蓋付き容器の形状としては、蓋付き容器中で発生した前記の NH_3 、 CO_2 、水蒸気等のガスが、該蓋付き容器内をさほど加圧にすることなく自動的に該蓋付き容器外に流出し、かつ外部の雰囲気ガスが該蓋付き容器内に流入しないような形状の容器でなければならない。

【0022】従って、該蓋付き容器にあっては蓋は容器本体に載せ置く形状のものが好ましく、蓋はその自重により容器を密閉し、しかも容器内に発生したガスは容器内をさほど加圧にすることなく、その圧力により蓋を僅かに上方に持ち上げそのガスが容器外へ排出される程度の重量である必要がある。また、容器上部の蓋と接する面及び蓋の容器と接する面は、蓋を容器に載せ置いた場合に密接するような面である必要がある。更に、容器の形状は底付きの円筒形とか重箱の如き方形等任意の形状から選択される。

【0023】かくして生成した窒化ホウ素は低結晶性の白色粉末であり、これを加熱装置から取り出して洗浄する。この洗浄は、希鉍酸で洗浄したのち水で洗浄する、特開昭61-63505号記載の方法を採用するのが好ましい。

【0024】ここで使用する希鉍酸とは塩酸、硫酸、硝酸等の水溶液であり、その濃度は0.1～10重量%（以下重量%は単に%と記す）、好ましくは1～5%である。そして上記で得られた低結晶性窒化ホウ素粉末は、希鉍酸で洗浄液のpHが2以下となるまで洗浄した後、次いで水洗を行なうが、水洗は洗浄水のpHが5以上になるまで行なう。上記希鉍酸による洗浄及び水洗の方法は特に限定はなく、pHが上記の値になるように洗浄すればよい。尚、上記の希鉍酸による洗浄及び水洗は、常温でも構わないが20～80℃の温度で行なうのが好ましい。

【0025】かくして洗浄された窒化ホウ素粉末は次に乾燥するが、乾燥は通常公知の乾燥装置を用いて常圧または減圧で行なう。乾燥して得られた窒化ホウ素粉末は、比表面積が50～450 m^2/g の低結晶性の粉末であり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が原子換算で1000重量ppm以下であり、焼結体の原料として使用可能なものである。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説

明する。尚、以下において%及びppmは重量基準を表わす。また実施例において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量は、原子吸光分析装置により分析した。窒化ホウ素粉末の比表面積の測定は、窒素吸着法(BET法)によった。

【0027】実施例1~2

表1に示す原料ホウ酸塩の含水塩と含窒素化合物粉末を混合し、これを内容積1lのアルミナ質の蓋付きルツボに入れてこのルツボを電気炉内に静置し、電気炉内を空気雰囲気及び表1に示す加熱条件で加熱した後、該ルツボを電気炉より取り出し自然放冷にて常温まで冷却して窒化ホウ素を得た。この窒化ホウ素をルツボから取り出した後、これを表1に示す種類、濃度の鉍酸水溶液1l中で攪拌し濾過した後、再び該鉍酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄した。次いで、この窒化ホウ素を洗浄水のpHが5以上になるまで水洗した後、乾燥して表1に示す物性の窒化ホウ素を得た。乾燥して得られた窒化ホウ素の比表面積は表1に示す通りで粉末であった。得られた窒化ホウ素粉末中のナトリウムの含有量は、表1に示す通り1000ppm以下であった。

【0028】実施例3~5

表1に示す原料ホウ酸塩類の含水塩と含窒素化合物粉末を混合し、これを図1に示す形状で内容積が3lのコーディエライト質の蓋付き匣鉢に入れ、この蓋付き匣鉢をトンネルキルン内で加熱した。加熱はブタンガスを燃焼して得た熱風を用い、表1に示す条件で行なった。加熱終了後は該蓋付き匣鉢をトンネルキルンより取り出し、自然放冷にて常温まで冷却して窒化ホウ素を得た。

【0029】この窒化ホウ素を蓋付き匣鉢から取り出した後、これを実施例1と同様に、表1に示す種類、濃度の鉍酸水溶液1l中で攪拌し濾過した後、再び該鉍酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄し、次に、この窒化ホウ素を洗浄水のpHが5以上になるまで水洗した後、乾燥して表1に示す物性の窒化ホウ素を得た。乾燥して得られた窒化ホウ素の比表面積は表1に示す通りで、粉末であった。得られた窒化ホウ素粉末中のナトリウムの含有量は、表1に示す通り1000ppm以下であった。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ホウ酸塩の種類	2 水塩ホウ砂	5 水塩ホウ砂	2 水塩ホウ砂	5 水塩ホウ砂	2 水塩ホウ砂 + 5 水塩ホウ砂
ホウ酸塩の含水率 (%)	15	31	15	31	24
ホウ酸塩の使用量 (g)	130	233	475	593	528
含窒素化合物の種類	尿 素	メラミン	メラミン	メラミン	メラミン
含窒素化合物の使用量 (g)	197	134	421	308	454
N/B モル比	3.0	2.0	2.5	1.8	2.7
加熱温度 (°C)	850	800	750	950	900
加熱時間 (h)	5	6	7.8	3	4
硫酸の種類	硝酸	硫酸	硝酸	塩 酸	硫 酸
硫酸の濃度 (%)	4	5	3	4	5
窒化ホウ素の比表面積 (m ² /g)	220	230	240	210	226
窒化ホウ素中のNa含有量 (ppm)	630	550	600	530	590

" 2 水塩ホウ砂 + 5 水塩ホウ砂 " は重量比 1 : 1 混合

【0031】比較例1

表2に示す原料ホウ酸塩の無水塩と含窒素化合物粉末を混合し、これを実施例1で用いたものと同じ内容積1lのアルミナ質の蓋付きルツボに入れて、このルツボを電気炉内に静置し、電気炉内を表2に示すガス雰囲気及び加熱条件で加熱した後、該ルツボを電気炉より取り出し自然放冷にて常温まで冷却して窒化ホウ素を得た。この窒化ホウ素をルツボから取り出した後、これを表2に示す種類、濃度の硫酸水溶液1l中で攪拌し濾過した後、再び該硫酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄した。

【0032】次いで、この窒化ホウ素を洗浄水のpHが5

40 以上になるまで水洗した後、乾燥して表2に示す物性の窒化ホウ素を得た。乾燥して得られた窒化ホウ素の比表面積は表2に示す通りで粉末であった。得られた窒化ホウ素粉末中のナトリウムの含有量は、表2に示す通り1200ppm以上であった。

【0033】比較例2

表2に示す原料ホウ酸塩類の無水塩と含窒素化合物粉末を混合し、これを実施例3と同じ図1に示す形状で内容積が3lのコーディエライト質の蓋付き匣鉢に入れ、この蓋付き匣鉢をトンネルキルン内で加熱した。加熱はブタンガスを燃焼して得た熱風を用い、表2に示す条件で

行なった。加熱終了後は該蓋付き匣鉢をトンネルキルンより取り出し、自然放冷にて常温まで冷却して窒化ホウ素を得た。

【0034】この窒化ホウ素を蓋付き匣鉢から取り出した後、これを実施例1と同様に、表2に示す種類、濃度の鉍酸水溶液11中で攪拌し濾過した後、再び該鉍酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄し、次に、この窒化*

*ホウ素を洗浄水のpHが5以上になるまで水洗した後、乾燥して表2に示す物性及び量の窒化ホウ素を得た。乾燥して得られた窒化ホウ素の比表面積は表2に示す通りで粉末であった。得られた窒化ホウ素粉末中のナトリウムの含有量は、表2に示す通り1100ppm以上であった。

【0035】

【表2】

	比較例1	比較例2
ホウ酸塩の種類	無水ホウ砂	無水ホウ砂
ホウ酸塩の含水量 (%)	0	0
ホウ酸塩の使用量 (g)	110	402
含窒素化合物の種類	尿 素	メラミン
含窒素化合物の使用量 (g)	197	504
N/B モル比	3.0	3.0
加熱温度 (°C)	900	750
加熱時間 (h)	4	7.2
鉍酸の種類	硝 酸	硫 酸
鉍酸の濃度 (%)	3	5
窒化ホウ素の比表面積 (m ² /g)	230	210
窒化ホウ素中のNa含有量(ppm)	1250	1180

【0036】

【発明の効果】本発明は以上詳細に説明したように、水分を含有させた、アルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物とを、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で、あるいは蓋付き容器中で、特定の温度に加熱したのち洗浄するという方法である。

【0037】本発明は、ホウ酸塩中に水分を含有させるという方法により、得られる窒化ホウ素粉末は低結晶性であり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有量が

低く、窒化ホウ素焼結体の原料として極めて好適である。また、本発明は、煩雑な工程も必要とせず、非常に有意な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例3～5及び比較例2で使用した蓋付き匣鉢の形状を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 容器
- 2 蓋

(7)

特開平5-170407

【図1】

